certify that this correspondence is being deposited e United States Postal Service with sufficient postage irst class mail in an envelope addressed to:

Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

Peacock, Reg. No. 31,649

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Appl. No.

October 5

10/763,697

Applicant

Han H. Nee

Filed

January 22, 2004

Title

METAL ALLOYS FOR THE REFLECTIVE OR THE SEMI-REFLECTIVE LAYER OF

AN OPTICAL STORAGE MEDIUM

TC/A.U.

7661

Examiner

Elizabeth Evans Mulvaney

Published

August 5, 2004

Confirmation No.

7661

Commissioner for Patents

United States Patent and Trademark Office

PO Box 1450

r Alexandria, Virginia 22313–1450

THIRD PARTY SUBMISSION IN PUBLISHED APPLICATION Under C.F.R. § 1.99

Sir:

Attached for consideration in examination of the referenced application, please find TECHNOLOGY CENTER 1700 following patents and publications, including the earliest dates of publication or issuance:

- U.S. Patent No. 6,232,036 to Suzuki, et al., filed as Serial No. 08/992,899 on December 1) 18, 1997, and issued May 15, 2001;
- U.S. Patent No. 6,007,889 to Nee, filed as Serial No. 09/102,163 on June 22, 1998, and 2) issued December 28, 1999;
- Laid Open Japanese Application No. 03-258708, Publication No. 05-073975 (Tonen 3) Corp.), published March 26, 1993; and
- Laid Open Japanese Application No. 08-158147, Publication No. 10-011799 (Mitsui 4) Petrochem Ind. Ltd.), published January 16, 1998.

A copy of the pertinent portions or translated portions of each reference listed above is attached. Concerning References 3 and 4 (Japanese Applications), the full Japanese publications are also attached.

00000003 10763697 10/12/2004 JADDO1

This submission is being filed within two months from the date of publication of the above-identified application.

The fee specified under § 1.17(p) of \$180 is enclosed. Charge any additional required fees for this filing to Deposit Account No. 13-4213. Please contact the undersigned if you have any questions.

Respectfully submitted,

Debotah A. Peacock, Reg. No. 31,649

Direct line: (505) 998-1501

## **CERTIFICATE OF SERVICE**

I hereby certify that the original and one copy of this was sent via first class mail this 5th day of October, 2004, pursuant to 37 CFR § 1.248, to:

Woodward, Emhardt, Moriarty, McNeet & Henry LLP Bank One Center/Tower, Suite 3700

111 Monument Circle

Indianapolis IN 46204-5137.

Deborah A. Peacock

Peacock Myers & Adams, P.C. Attorneys for Applicants(s) P. O. Box 26927 Albuquerque, New Mexico 87125-6927 Telephone: (505) 998-1500 Facsimile Transmission (505) 243-2542 **Customer No. 005179** 

0

G:\LIT\Academy\Target Tech\Patent Filings\Submission\_866.doc]

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

05-073975

(43)Date of publication of application: 26.03.1993

(51)Int.CI.

G11B 11/10

(21)Application number: 03-258708

(71)Applicant: TONEN CORP

(22)Date of filing:

**11.09.1991** (72)I<sub>1</sub>

(72)Inventor: ASO JUNICHI

**ARAI YOSHIHIRO** 

# (54) MAGNETO-OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the magneto-optical recording medium having high reproduced signal

characteristics and recording sensitivity.

CONSTITUTION: At least one kind of the metals selected from among (A) Al, Au, Ag, and Cu and at least one kind of the metals selected from among (B) Ge, Ir, Nb, Rh, Ru, Si, Sn, Ta, Th, Ti, V, W, Zn, and Zr are incorporated into the heat conductive layer of the magneto-optical recording medium having at least the constitution of a substrate/magnetic layer/heat conductive layer. The ratio of the metals of the group (B) is specified to 0.1 to 1mol% of the total amt. of the metals of the group (A) and the metals of the group (B).

[Claim(s)]

[Claim 1] In the magneto-optic-recording medium by which the substrate and the opposite side of a magnetic layer and this magnetic layer were adjoined, and the heat-conduction layer was prepared at least on the transparence substrate This heat-conduction layer At least one sort of metals chosen from aluminum, Au, Ag, and Cu, and (A) (B) germanium, The magneto-optic-recording medium by which the metal of the (B) group is characterized by 0.1 of the total quantity of the metal of the (A) group, and the metal of the (B) group - one-mol being % including at least one sort of metals chosen from Ir, Nb, Rh, Ru, Si, Sn, Ta, Th, Ti, V, W, Zn, and Zr.

[Claim 2] The magneto-optic-recording medium according to claim 1 whose thickness of a heat-conduction layer is 150-300A.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] A reflecting layer is the purpose which makes it easy to escape the heat at the time of writing in a magnetic layer with laser to a film perpendicular direction, is made to write a pit to a rectangle and obtains a high C/N ratio, and ingredients, such as aluminum, Au, Ag, and Cu, have been used. However, with such an ingredient, there was a problem that record sensibility was low and a high C/N ratio could be obtained only in a high record power field.

[0010]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating examination wholeheartedly about the quality of the material of a reflecting layer, when this invention persons did ultralow volume addition of the specific metal, they reached [ that the magneto-optic-recording medium which has a high regenerative-signal property and high record sensibility can be obtained, and ] ingredients, such as aluminum, Au, Ag, Cu, etc. which were used conventionally, at a header and this invention.

[0011] Namely, this invention is set to the magneto-optic-recording medium by which the substrate and the opposite side of a magnetic layer and this magnetic layer were adjoined, and the heat-conduction layer was prepared at least on the transparence substrate. This heat-conduction layer At least one sort of metals chosen from aluminum, Au, Ag, and Cu, and (A) (B) germanium, Ir, Nb, Rh, Ru, Si, Sn, Ta, Th, Ti, V, W, The magneto-optic-recording medium by which the metal of the (B) group is characterized by 0.1 of the total quantity of the metal of the (A) group and the metal of the (B) group - one-mol being % is offered including at least one sort of metals chosen from Zn and Zr.

[0015] This invention has the description in the heat-conduction layer which adjoins the substrate of the above-mentioned magnetic layer, and the magnetic layer of the opposite side, and is prepared. A heat-conduction layer At least one sort of metals chosen from aluminum, Au, Ag, and Cu, and (A) (B) germanium, The metal of the (B) group is 0.1 - one-mol% of the total quantity of the metal of the (A) group, and the metal of the (B) group including at least one sort of metals chosen from Ir, Nb, Rh, Ru, Si, Sn, Ta, Th, Ti, V, W, Zn, and Zr.

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating examination wholeheartedly about the quality of the material of a reflecting layer, when this invention persons did ultralow volume addition of the specific metal, they reached [ that the magneto-optic-recording medium which has a high regenerative-signal property and high record sensibility can be obtained, and ] ingredients, such as aluminum, Au, Ag, Cu, etc. which were used conventionally, at a header and this invention.

[0011] Namely, this invention is set to the magneto-optic-recording medium by which the substrate and the opposite side of a magnetic layer and this magnetic layer were adjoined, and the heat-conduction layer was prepared at least on the transparence substrate. This heat-conduction layer At least one sort of metals chosen from aluminum, Au, Ag, and Cu, and (A) (B) germanium, Ir, Nb, Rh, Ru, Si, Sn, Ta, Th, Ti, V, W, The magneto-optic-recording medium by which the metal of the (B) group is characterized by 0.1 of the total quantity of the metal of the (A) group and the metal of the (B) group - one-mol being % is offered including at least one sort of metals chosen from Zn and Zr.

[0015] This invention has the description in the heat-conduction layer which adjoins the substrate of the above-mentioned magnetic layer, and the magnetic layer of the opposite side, and is prepared. A heat-conduction layer At least one sort of metals chosen from aluminum, Au, Ag, and Cu, and (A) (B) germanium, The metal of the (B) group is 0.1 - one-mol% of the total quantity of the metal of the (A) group, and the metal of the (B) group including at least one sort of metals chosen from Ir, Nb, Rh, Ru, Si, Sn, Ta, Th, Ti, V, W, Zn, and Zr. (B) If there are few metals of a group than 0.1-mol %, record sensibility will fall, and if [ than one mol % ] more, a C/N ratio will fall. The concentration may be high, so that the metal of the minute amount (B)

group may be distributed to homogeneity in the metal (base material) of the (A) group or a magnetic layer side is approached. Moreover, as for the metal of the (A) group, and the metal of the (B) group, a part or all may have a form of an alloy.



(11) Publication number:

05073975 A

Generated Document.

### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 03258708

(51) Intl. Cl.: **G11B 11/10** 

(22) Application date: 11.09.91

(30) Priority:

(43) Date of application publication:

26.03.93

(84) Designated contracting

states:

(71) Applicant: TONEN CORP

(72) Inventor: ASO JUNICHI
ARAI YOSHIHIRO

(74) Representative:

# (54) MAGNETO-OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the magneto-optical recording medium having high reproduced signal characteristics and recording sensitivity.

CONSTITUTION: At least one kind of the metals selected from among (A) Al, Au, Ag, and Cu and at least one kind of the metals selected from among (B) Ge, Ir, Nb, Rh, Ru, Si, Sn, Ta, Th, Ti, V, W, Zn, and Zr are incorporated into the heat conductive layer of the magneto-optical recording medium having at least the constitution of a substrate/magnetic layer/heat conductive layer. The ratio of the metals of the group (B) is specified to 0.1 to 1mol% of the total amt. of the metals of the group (A) and the metals of the group (B).

COPYRIGHT: (C)1993, JPO& Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出題公開番号

特開平5-73975

(43)公開日 平成5年(1993)3月26日

(51)Int.CL5

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G11B 11/10

A 9075-5D

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁)

(21)出頗番号

(22)出題日

特類平3-258708

平成3年(1991)9月11日

(71)出版人 390022998

皇级株式会社

東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

(72)発明者 阿相 順一

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内

(72)発明者 荒井 芳博

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1

号 東燃條式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 久保田 粽平 (外1名)

### (54)【発明の名称】 光磁気起録媒体

### (57)【要約】

【目的】高い再生信号特性および記録感度を有する光磁 気記録媒体を提供する。

【締成】基板/磁性層/熱伝導層の構成を少なくとも有する光磁気記録媒体において、熱伝導層が、(A)A 1. Au、AgおよびCuから選ばれる少なくとも1種の金属および(B)Ge. Ir、Nb. Rh、Ru、S 1. Sn、Ta. Th、Ti、V、W. 2nおよび2rから遺ばれる少なくとも1種の金属を含み、(B)群の金属が、(A)群の金属および(B)群の金属の合計量の0.1~1~1~4%である光磁気記録媒体。

特開平5-73975

(2)

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上に磁性層と、該磁性層の基板 と反対側に隣接して熱伝導層とが少なくとも設けられた 光磁気記録媒体において、該熱伝導層が、(A)A!、 Au、AgおよびCuから適ばれる少なくとも1種の金 屬および (B) Ge、ir. Nb、Rh、Ru. Si、 Sn. Ta, Th, Tr. V, W, Znskozrms 選ばれる少なくとも1種の金属を含み。(B)群の金属 が、(A) 群の金属もよび(B) 群の金属の合計量の ()、1~1モル%であるととを特徴とする光磁気記録媒 10

【請求項2】 熱伝導層の層厚が150~300オング ストロームである請求項1記載の光磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、高い再生信号特性およ び高記録感度を有する再生可能な光磁気記録媒体に関す る。

[0002]

ち情報の書換えが可能な記録層(磁性層)を備えた記録 媒体として、磁性層の微細な区域を光によってキュリー 点まで加熱し、この区域の保證力が極端に低下した状態 で外部磁界を印加し磁化方向の反転を生じさせ、情報を 記録する光磁気記録媒体が実用化されている。

【①①①3】とのような光磁気記録媒体では、情報は ()、1に対応する磁化方向の反転区域と未反転区域との 繰り返しとして記録される。記録された情報は、例えば レーザー光が記録層の表面で反射する際に、その偏向面 が磁化の方向によって異なる方向に回転するカー効果を 利用し、この回転角(カー回転角母よ)の変化を読み取 るととにより再生される。

【0004】磁性層のカー回転角8kは、記録された情 級の再生特性に重大な影響をおよぼし、例えば情報の読 取りやすさの指標となるC/N比(再生信号特性)は、 カー回転角 $\theta$   $\kappa$ の増大とともに向上する。C/N比を向 上させることにより、精報再生装置の光学系の精度を下 けても正確な情報再生を行える他、再生速度を上げるこ とが可能となる。

【0005】上記のような光磁気記録媒体は通常、基板 49 上に順次、第1誘導体層、記録層である磁性層および第 2 誘電体層が形成された層構成を有している(特開平1-263953号公報。特開昭62-209750 号公報および特開昭62 -217444 号公報)。第1誘電体層は、磁性層を保護する 役割を有しており、酸化されやすい磁性層への酸素、水 などの透過を防止する。さらに第1誘電体層は、カー効 果を高めるエンハンス層として働き、多重反射を利用し て見かけ上のカー回転角を大きくして再生信号特性を向 上させる。また。第2誘電体層は磁性層の保護のために 設けられる。

【①①06】さらに最近では、より大きな再生信号特性 を得るために、磁性層に隣接させて、もしくは第2誘電 体層の外側に、反射層を設けた機成の光磁気記録媒体に ついての研究がなされている(特公昭52-27458号公報、 **特開昭60-63747号公報)。これは、カー効果に加えて、** 磁性層透過光の反射によるファラデー効果を利用しよう とするものである。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】反射層は、磁性層にレ ーザーによって書き込む際の熱を膜垂直方向に逃げやす くし、ピットを矩形に書かせて高いC/N此を得る目的 で、Al、Au、Ag、Cu等の材料が用いられてき た。しかしながら、このような材料では記録感度が低 く。高記録パワー領域でしか高いC/N比を得ることが できないという問題があった。

【0008】また、耐酸性の改善、C/N比および記録 態度を高める等の目的で、A!と、他の金属との合金を 用いる試みも知られている。例えば、Ta、Ti、2 r. V. Mo. Cr. Pt. Pdを15モル%まで (実 【従来の技術】情報の記録・再生を繰返すこと。すなわ 20 施剛では3モル%) 含むAIの合金(特関平1-173454号 公報および特開平1-173455号公報)、Pt、Pd、Mo またはCcをり、1~15モル%含むA1の合金(特関 昭54-86348号公報)等である。しかしながら、このよう な合金の場合、書き込み時のレーザー熱の膜垂直方向へ 逃げる速度が低下するので記録感度は向上するが、ビッ ト矩形性に劣るため、なおC/N比が低いという問題が

> 【りり()9】そとで本発明は、高い萬生信号特性および 高記録感度を育する光磁気記録媒体を提供することを目 30 的とする。

[0010]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、反射層の 材質について鋭意検討を重ねた結果。従来使用されてい たAL、Au:Ag、Cu等の材料に、特定の金属を極 微量添加すると、高い再生信号特性および高記録感度を 有する光磁気記録媒体を得ることができることを見出 し、本発明に到達した。

【①①11】すなわち本発明は、透明基板上に磁性層 と、該磁性層の基板と反対側に隣接して熱伝導層とが少 なくとも設けられた光磁気記録媒体において、該熱伝導 層が、(A)A 1、A u、A g および C u から選ばれる 少なくとも1種の金属および(B)Ge、ir.Nb、 Rh. Ru, Si, Sn. Ta, Th. Ti, V. W, 2 n および2 r から選ばれる少なくとも1種の金属を含 み。(B) 群の金属が、(A) 群の金属および(B) 群 の金属の台計量の()。1~1モル%であることを特徴と する光磁気記録媒体を提供する。

【0012】本発明の光磁気記録媒体は、基板/磁性層 /熱伝導層の層構成を少なくとも有する。任意的に、基 50 板と磁性層の間に第1誘電体層を、そして熱伝導層の外

10/5/2004 11:47 AM

特開平5-73975

(3)

側(蟇板と反対側)に第2誘弯体煙を有することができ ス

【①①13】 基板の材料としては、具体的にはガラスなどの無機材料、ボリカーボネート、ボリメチルメタアクリレート、エボキン樹脂などの樹脂材料を挙げることができる。 基板の厚さは特に限定されず、必要に応じて変えるととができる。

【①①14】避性層は記録層であり、通常希主類金属と 選移金属との合金が使用できる。例えば、TbFeCo 系. GdFeCo系、DyFeCo系. PrFeCo系 19 等の非晶質合金が挙げられる。好ましくは、次式:[丁 b. (Fe., Co.) 1. 1.00-2 M. (式中、M はCr、Ti. Zr、Pt. Pd、Rh、Nb. Yおよ **び** I nから選ばれ、X、Yおよび2はそれぞれ。0.17≦ X≦0.25、0≦Y≦0.20 0≦2≦6を満たす育理数で ある)で示される組成を有する。層厚は、好ましくは20 5~500 オングストロームである。磁性層は公知の薄膜 形成法のいずれで形成しても良く、倒えばスパッタ法、 真空蒸着法、イオンプレーティング法。気相成長法など を使用できる。なかでもスパッタ法が特に好ましく、直 20 流スパッタ法。高周波スパッタ法、反応性高周波スパッ 夕法などが好ましく用いられる。

【①①15】本発明は、上記した磁性層の基板と反対側の、磁性層に隣接して設けられる熱に導層に特徴を有する。熱伝導層は、(A)A1、Au、Ag知よびCuから選ばれる少なくとも1種の金属知よび(B)Ge、「r、Nb、Rh、Ru、Si、Sn、Ta、Th、Tu、V、W、Zn知よびZrから選ばれる少なくとも1種の金属を含み。(B)群の金属は、(A)群の金属超よび(B)群の金属の合計量の①、1~1モル%である。(B)群の金属が0、1モル%より少ないと記録感度が低下し、1モル%より多いとC/N比が低下してしまう。微量な(B)群の金属は、(A)群の金属(母材)中に均一に分散していても良く、または磁性層側に近付くほどその健度が高くなっていても良い。また、

(A) 譬の金属および(B) 譬の金属は、一部または全部が合金の形になっていても良い。熱伝導層には、

(A) 群の金属および(B) 群の金属の他にさらに、Mon Cr、Pt Pd等の金属を1モル%まで含むこともできる。熱信準層の層厚は、150~300 オングストロ 40 ームであるのが好ましい。このような熱伝導層は、公知の薄膜形成法のいずれで形成しても良い。なかでもスパッタ法が特に好ましく、直流スパッタ法、高周波スパッタ法、反応性高周波スパッタ法などが好ましく用いられる。(A) 群の金属とを上記したような割合で含む層は、(A) 群の金属ターゲット上に

(B) 群の金属のチップをモザイク状に配置した複合ターゲットを用いることによって得ることができる。

【0016】第1および第2誘電体層にはそれぞれ、2 電体層が1000オングストロームであった。なお、熱nS等の硫化物、SiO、SiO、Lin、O、Sn 50 伝染層の層厚は表1に示したとおりである。 得られた

O。等の酸化物、AIN、窒化ケイ素等の窒化物が使用できる。好ましくは窒化ケイ素であり、例えばSiN、Si、N、Si、N、等が挙げられる。各誘電体層の層厚は400~1505オングストロームが好ましい。特に保護層である第2銭等体層の層厚は、十分な保護特性を得ると共に良好な記録感度を保つために、500~1205オングストロームであるのが好ましい。このような誘電体層は、上記した磁性層と同様に、公知の薄膜形成法のいずれて形成しても良い。なかでもスパッタ法が特に好ましく、直流スパッタ法、高層波スパッタ法、反応性高層波スパッタ法などが好ましく用いられる。

### [0017]

【作用】 本発明の光磁気記録媒体においては、磁性層に 隣接して存在する熱伝導層が、A.I. A.u. A.g.および C.u.から選ばれた金属に、上記した特定の金属が極微置 添加されたものであるので、書き込み時の熱の逃げる速 度減多少低下するが、ビット矩形性は劣化しないため、 高いC/N比を維持したまま、記録感度の向上が達成される。

#### [0018]

【実施例】以下の実施例により、本発明をさらに詳しく 説明する。

### 実施例1~18および比較例1~8

ポリカーボネート(以下、PCということがある)基板上に、順次、SiN、(第1誘導体層、x=2.3)、Tb<sub>13、1</sub>Fe<sub>13、2</sub>Co<sub>2</sub>、の組成を有する磁性層、衰に示した材質の熱伝導層。およびSiN、(第2誘導体層、x=2.0)の各層を形成した。各層の形成は、プレーナーマグネトロンスパック装置(基板自公転型、ULVAC 20 社製)を使用して、同一パッチ内で、以下の条件にで行った。ただし、熱伝導層は、母材となる(A)群の金属のターゲット上に(B)群の金属のチップをモザイク状に配置した複合ターゲットを用いて行い、添加濃度は(B)群の金属のチップ個数を変化させることにより行った。

### 初期真空度

第1 および第2 誘導体層形成時:2×15° Torr以下 磁性層形成時:5×15° Torr以下 熱伝導層形成時:2×15° Torr以下

### 3 スパッタガス種およびガス圧

第1誘電体層形成時:Ar+N,、6×10<sup>3</sup> Torn. 磁性層形成時:Ar,5×10<sup>3</sup> Torn. 熱信期層形成時:Ar,1×10<sup>3</sup> Torn. 第2誘電体層形成時:Ar+N,、3×10<sup>3</sup> Tornかくして、基板/第1誘電体層/磁性層/熱伝期層/第2誘電体層の層構成を有する光磁気記録媒体を作製した。各層の層厚は、第1誘電体層が、750オングストローム、磁性層が390オングストロームおよび第2誘電体層が1000オングストロームであった。なお、熱伝期層の層厚は表1に示したとありである。。得られた

(4)

**特開平5-73975** 

光磁気記録媒体の再生信号特性C/N比を、半径24 mmの測定位置にて、ディスク回転数 2400 mm、記録周波数 3.84 Mセ、分解能帯域幅 30KHz、レーザー液長830mm にて測定した。また、C/N=45d時の記録レーザパワーを記録感度とし、およびC/N≥45d8の記録レ\*\*

\* ーザパワー範囲を45dBマージン幅として評価した。結果を表しに示す。

[0019]

【表1】

浅 1

	,	处正導層	再生信号特性	45dB##	45d8∵マー
	組成	層厚。	(C/N) (dB)	ECGREGATION)	ジン幅(mY)
実施例1	Also Min 6	210	47.9	6.1	3.9
実施例2	Also, iRib, a	280	47. 6	6.2	3.8
实施例3	Also s Wo a	230	47.9	6.2	3.8
実施例4	Ales a #0 6	250	47.8	6. 2	3.8
实施例5	Ages. sTio 2	230	47.9	6.3	3. 7
实施例6	Agos. 5Tio 5	260	47. 9	в. 4	3.6
実施例7	Agon. 7Nbn. 3	240	47.6	6. 3	3.7
实施例8	Agos, sNbo. s	260	47. 4	6.3	3.7
実施例9	Also sTio 2	Wo. 3 270	47.7	6.1	3. 9
実施例10	Ales. aTio. 1	Wo. 5 270	47. 6	6.1	3.9
実施例1	Also, 3 Vo 2	230	47.8	6.3	3.7
实施例12	Algo, aZna, 6	250	47. 9	6.2	3.8
実施例13	Al 90. aTao. 2	280	47.8	6. 2	3.8
夹施例14	Al 99, aSno. 2	250	47.8	6.2	3.8
実施例15	Al 99. 6Tha 4	250	47.9	6.3	3.7
实施例16	Ages, 7 Tao. 3	270 .	47.8	6.3	3. 7
実施例1?	Agos. 6500.4	280	47.9	6.4	3.6
実施例18	Ago. 2Thu. 8	250	47.9	6.4	3.6
比較例1	Δl	230	47.8	8.2	1.8
比较例2	Ag	210	47.9	8.4	1. 6
比較例3	Alos 2 81.3	200	45. 2	5.0	1.5
比較例4	Ages. 8Ti 1. 2	250	44.7	5. 2	1.6
比較例5	Ales. aTa1. 2	290	45.8	5.0	2, 3
比較例6	Alog. 28n1. 3	290	46.0	4. 9	2.2
比较例7	Agos 5Th1.5	250	45.8	5.5	2.5
比較例8	Agos. 4 V1. 6	270	46.1	5. 2	2.8

\*単位:オングストローム

【楽明の効果】本発明により、高い再生信号特性および 50 記録感度を有する光磁気記録媒体を提供することができ

(5)

**特開平5-73975** 

る。したがって、本発明の光磁気記録媒体は実用性が高

く、工業的に有用である。

# JAPANESE UNEXAMINED PATENT PUBLICATION

(A)

(11) Publication number :

10-011799

(43)Date of publication of

16.01.1998

application:

(51) Int.CI.

G11B 7/24

B41M 5/26

C09B 47/04

C23C 14/06

(21) Application no. 08-158147 (71) Applicant MITSUI PETROCHEM IND LTD
(22) Date of filing: 19.06.1996 (72) Inventor YANAGIMACHI MASATOSHI
: SASAGAWA TOMOYOSHI
HIROSE SUMIO

(54) [Title of the Invention] Optical Recording Medium

[0019] Next, a light reflecting layer is formed on the recording layer. In the present invention, it is desirable to use a metal film mainly comprised of silver as the light reflecting layer and make the average crystal particle size of the silver 200 to 600Å, preferably 300 to 500Å. The particle size can be measured with a transmission electron microscope (TEM) etc.

The crystal particle size of the silver reflecting layer can be controlled by suitably setting the amount of addition of impurities in the silver or the

from the group comprised of indium, rhodium, palladium, platinum, titanium, molybdenum, tantalum, zirconium, vanadium,

· BRITISH GWENNER

tungsten, copper, zinc, and nickel alone or in mixtures. As the amount added, if too large, the crystal particle size will become smaller, but the reflectivity will end up falling, so about 0.1 to 5atm% is suitable.



(11) Publication number:

10011799 A

Generated Document.

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 08158147

(51) Intl. Cl.: **G11B 7/24** B41M 5/26 C09B 47/04 C23C

14/06

(22) Application date: 19.06.96

(30) Priority:

(71) Applicant: MITSUI PETROCHEM IND LTD

(43) Date of application

(72) Inventor: YANAGIMACHI MASATOSHI SASAGAWA TOMOYOSHI

16.01.98 publication:

HIROSE SUMIO

(84) Designated contracting

states:

(74) Representative:

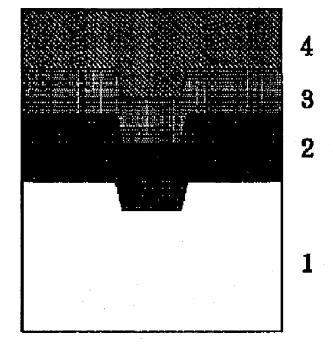
# (54) **OPTICAL RECORDING MEDIUM**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an optical recording medium having excellent durability and good recording and reproducing characteristics by specifying the average grain size in a silver reflection layer.

SOLUTION: The optical recording medium has a four-layer structure which consists of a substrate 1, a recording layer 2 on the substrate, a light-reflecting layer 3 adhered to the recording layer, and further a protective layer 4 covering the lightreflecting layer 3. The light-reflecting layer 3 essentially consists of silver and has 200 to 600Å average grain size. This optical recording medium represents both of an optical reproducing only medium for reproducing-only use in which information is preliminarily recorded, and an optical recording medium in which information can be recorded and reproduced.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



# (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報 (A)

# (11)特許出願公開番号

# 特開平10-11799

(43)公開日 平成10年(1998) 1月16日

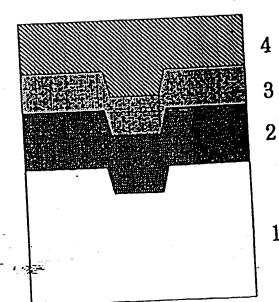
(71)出願人 000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区阪が関三丁目2番5号
(72)発明者 柳町 昌俊 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
(72)発明者 笹川 知由 神奈川県横浜市榮区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
(72) 発明者 広瀬 純夫 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内

# (54) 【発明の名称】 光記録媒体

## (57)【要約】

【解決手段】 基板1上に少なくとも記録暦2及び光反 射層3が形成されている光記録媒体において、該光反射 層が銀を主成分とし、かつその平均結晶粒径が200~ 600Aであることを特徴とする光記録媒体。

【効果】 本発明によれば、耐久性の優れた良好な記録 再生特性を有する光記録媒体を提供することが可能とな る。



### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に少なくとも記録層及び光反射層が形成されている光記録媒体において、該光反射層が銀を主成分とし、かつその平均結晶粒径が200~600 Aであることを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 記録層がフタロシアニン色素よりなる請求項1記載の光記録媒体。

【請求項3】 基板上に記録層、光反射層及び保護層の 順に設けられた請求項1または2記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、光記録媒体、特に 光反射層を有する光記録媒体に関する。

[0002]

【従来の技術】近年、基板上に光反射層を有する光記録媒体としてコンパクトディスク(以下、CDと略す)規格に対応した追記または記録可能なCD(CD-R)が提案されている【例えば、日経エレクトロニクス No.465、P.107、1989年1月23日号】。この光記録媒体は図1に示すように、基板1上に記録層2、光反射層3、保護層4をこの順に形成されるものである。この光記録媒体の記録層に半導体レーザー等のレーザー光を高パワーで照射する。そこで記録層が物理的あるいは化学的変化を起こし、ピットの形で情報を記録する。形成されたピットに低パワーのレーザー光を照射し、反射光を検出することによりピットの情報を再生することができる。

【00003】一方、現在、音楽レコードに代わって利用されてきているコンパクトディスクやレーザーディスク等の再生専用光記録媒体は基板表面上に予め音楽情報がピットの形で記録されており、その基板上にAIやAu等の光反射層とそれを保護する保護層を形成した構造になっている。これは、基板表面のピット部分の代わりに記録層を設けている以外は追記または記録可能なCDと基本的に構造は同じである。記録された後のCD一Rは、再生専用のCDと同様に通常のCDプレーヤーで再生可能である。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】現在、市販されている CD-Rは、通常、透明な基板上に有機色素からなる記録層、金属からなる光反射層、紫外線硬化樹脂からなる 保護層をこの類に積層することにより作製される。光反射層としては、レーザー光の波長で収収のある記録層 として高、大反射層として高反射率の A u が用いられている。しかしながら、全は高価であるため が用いられている。しかしながら、全は高価であるため コスト面で問題がある。一方、全に比べて安価で、且 つ、全並の高反射率を有する銀や銅などの金属及びそれ を主成分とする合金を光反射層に用いた場合、光反射層の弱くによる反射率低下やエラーの発生 CD-Rの作製 が困難であった。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明は、上記問題点を解決し、高耐久性を有する金を光反射層として使用したCD-Rと同等の耐久性を保持し、より安価な全属、特に銀を主成分とした光反射層を使用することにより、安価なCD-Rを提供することを目的とする。

【0006】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意 検討を重ねた結果、本発明を提案するに至ったのであ る。即ち、この問題は以下の発明によって解決される。

(1) 基板上に少なくとも記録層及び光反射層が形成されている光記録媒体において、金属反射層が銀を主成分とし、平均結晶粒径が200~600人であることを特徴とする光記録媒体、(2) 記録層がフタロシアニン色素よりなる(1)記載の光記録媒体、(3) 基板上に記録層、光反射層及び保証層の順に設けられた

(1) または (2) 記載の光記録媒体である。 【0007】

【発明の実施の形態】本発明の具体的構成について以下に説明する。本発明の光記録媒体は基板上に光反射層を有する。光記録媒体とは予め情報を記録して再生すること。のできる光記録媒体の両方を示すものである。但し、ここでは適例として後者の情報を記録して再生のできる光記録媒体の両方を示すものである。但し、ここでは適例として後者の情報を記録して再生のできる光記録媒体、特に基板上に記録層、光反射層及び保護層をこの順で形成した光記録媒体に関して説明する。この光記録媒体は図1に示すような4層構造を有している。即ち、基板1上に記録層2が形成されており、その上に保護層4が光反射層3が設けられており、さらにその上に保護層4が光反射層3を覆っている。

【0008】本発明の基板の材質としては、基本的には記録光及び再生光の波長で透明であればよい。例えば、ボリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、エボキシ樹脂等の高分子材料やガラス等の無機材料が利用される。これらの基板材料は射出成形法等により円盤状に基板に成形される。必要に応じて、基板表面に溝を形成することもある。

【0009】本発明における記録層としては、色素を含有することが好ましく、より好ましくは色素がフタロシアニン色素であり、特に置換基を有し、中心に金属原子をもつ有機溶媒に可溶なフタロシアニン色素を用いるものである。この置換基としては、水素や塩素、臭素、ヨウ素等の小型減少速度換支をが無質換のアルキル基、アウルオキシ及で変われるルシル基は変化コキシル基、アリールオキシ及で変われアルコキシル基は変化コキシルチオ基、アリールチオ基、不飽和アルキルチオ基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、シリル基、アミノ基等が挙げられる。

【0010】前記置換基のより具体的な例としては、アルキル基としては、メチル基、エチル基、nープロピル

6030 . 基、nープチル基、イソフチル基、nーペンチル基、ネ オペンチル基、イソアミル基、2ーメチルプチル基、n ーヘキシル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペン チル基、4ーメチルペンチル基、2ーエチルブチル基、 nーヘプチル基、2ーメチルヘキシル基、3ーメチルヘ キシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル 基、2ーエチルヘキシル基、3ーエチルペンチル基、n ーオクチル基、2ーメチルヘプチル基、3ーメチルヘプ チル基、4ーメチルヘプチル基、5ーメチルヘプチル 基、2一エチルヘキシル基、3一エチルヘキシル基、n ーノニル基、nーデシル基、nードデシル基等の一級ア ルキル基、イソプロピル基、secーブチル基、1一エ チルプロピル基、1ーメチルブチル基、1、2ージメチ ルプロピル基、1ーメチルヘプチル基、1ーエチルブチ ル基、1、3ージメチルブチル基、1、2ージメチルブ チル基、1ーエチルー2ーメチルプロピル基、1ーメチ ルヘキシル基、1-エチルヘプチル基、1-プロピルブ チル基、1ーイソプロピルー2-メチルプロピル基、1 ーエチルー2ーメチルブチル基、1ープロピルー2ーメ チルプロピル基、1一メチルヘブチル基、1一エチルヘ キシル基、1ープロピルペンチル基、1ーイソプロピル ペンチル基、1ーイソプロピルー2ーメチルブチル基、 1 ーイソプロピルー 3 ーメチルプチル基、1 ーメチルオ クチル基、1ーエチルヘプチル基、1ープロピルヘキシ ル基、1ーイソブチルー3ーメチルブチル基等の二級ア ルキル基、tertーブチル基、1ertーヘキシル 基、1ertーアミノ基、1ertーオクチル基等の三. 級アルキル基、シクロヘキシル基、4ーメチルシクロヘ キシル基、4ーエチルシクロヘキシル基、4ー1er1 ープチルシクロヘキシル基、4 ―(2 ―エチルヘキシ ル)シクロヘキシル基、ボルニル基、イソブルニル基、 アダマンタン基等のシクロアルキル基等が、アリール基 としては、フェニル基、エチルフェニル基、ブチルフェ ニル基、ノニルフェニル基、ナフチル基、ブチルナフチ ル基、ノニルナフチル基等が、また、不飽和アルキル基 としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘ キセン基、オクテン基、ドデセン基、シクロヘキセン 基、ブチルヘキセン基等が挙げられる。

【0011】また、これらのアルキル基、アリール基、 不飽和アルキル基はヒドロキシル基やハロゲン基等で置 換されてもよく、また、酸素、硫黄、窒素等の原子を介 して前記アルキル基、アリール基で置換されても良い。 酸素を介して賃換されているアルキル<del>基本の対象の必要の表表を担実</del>酸鉄、酪酸鉄などの有機酸鉄化合物、アセチル

はメチルチオエチル基、エテルチオエテル基、エチルチ オプロピル基、フェニルチオエチル基、メチルチオフェ ニル基、プチルチオフェニル基等が、窒素を介して置換 されているアルキル基やアリール基としてはジメチルア ミノエチル基、ジエチルアミノエチル基、ジエチルアミ ノプロピル基、ジメチルアミノフェニル基、ジブチルア ミノフェニル基等が挙げられる。一方、フタロシアニン 色素の中心全属としては、 2 価の全属が好ましく、具体 的には、Ca、Mg、Zn、Cu、Ni、Pd、Fe、 P b、C o、P t、C d、R u等が挙げられる。また、 バナジル基(VO)等の全属酸化物であってもよい。

【0012】また、上記フタロシアニン色素は必要に応 じて、2種類以上のフタロシアニン色素を混合して用い てもよく、光吸収剤や燃焼促進剤、消光剤、紫外線吸収 剤、接着剤、樹脂パインダー等の添加剤を混合あるいは 置換基として導入してもよい。

【0013】ここにいう光吸収剤は、記録光の波長に吸 収があり、フタロシアニン色素膜の感度を高めるた**めの** ものであり、有機色素が望ましい。例えば、ナフタロシ アニン系色素、ポルフィリン系色素、アゾ系色素、ペン タメチンシアニン系色素、スクアリリウム系色素、ピリ リウム系色素、チオピリリウム系色素、アズレニウム系 色素、ナフトキノン系色素、アントラキノン系色素、イ ンドフェノール系色素、トリフェニルメタン系色素、キ サンテン系色素、インダンスレン系色素、インジゴ系色 素、チオインジゴ系色素、メロシアニン系 色素、チアジ ン系色素、アクリジン系色素、オキサジン系色素などが よく用いられているが、中でもナフタロシアニン系色 **蒸、は吸収波長領域の面から特に望ましい。これらの色** 薬は、さらに複数混合して用いることも可能である。

【0014】燃焼促進剤の例としては、金属系アンチノ ッキング剤である四エチル鉛、四メチル鉛などの鉛系化 合物やシマントレン (Mn (C5 H5) (C0) 3) な どのMn系化合物、また、メタロセン化合物である鉄ビ スシクロペンタジエニル錯体(フェロセン)をはじめ、 Ti. V. Mn. Cr. Co. Ni. Mo. Ru. R h. Zr. Lu. Ta. W. Os. Ir. Sc. Yte のビスシクロペンタジエニル金属錯体を挙げられる。中 でもフェロセン、ルテノセン、オスモセン、ニッケロセ ン、チタノセン及びそれらの誘導体は良好な燃焼促進効 果がある。鉄系金属化合物としては、メタロセンの他に ギ酸鉄、シュウ酸鉄、ラウリル酸鉄、ナフテン酸鉄、ス

しては、メトキシメチル基、メトキジエチル基や工作等が実践で使みずおの数錯体、フェナントロリン鉄錯体、ビスピ シメチル基、エトキシエチル基、ブドギンエチル基<del>ンエニニニュリジン鉄器体には</del>デレンジアミン鉄器体、エチレンジア トキシエトキシエチル基、フェノキシエチル基、メトキ シプロピル基、エトキシプロピル基、メトキシフェニル 基、ブトキシフェニル基、ポリオキシエチレン基、ポリ オキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基等が、硫黄 を介して置換されているアルキル基やアリール基として

ミン四酢酸鉄錯体、ジエチレントリアミン鉄錯体、ジエ チレングリコールジメチルエーテル鉄錯体、ジホスフィ ノ鉄錯体、ジメチルグリオキシマート鉄錯体などのキレ ート鉄器体、カルボニル鉄器体、シアノ鉄器体、アンミ ン鉄器体などの鉄器体、塩化第一、第二鉄、臭化第一、

第二鉄などのハロゲン化鉄、あるいは、硝酸鉄、碳酸鉄などの無機鉄塩類、さらには、酸化鉄などが挙げられる。ここで用いる鉄系全属化合物は有機溶剤に可溶で、且つ、耐湿熱性及び耐光性の良好なものが望ましい。特にアセチルアセトナート鉄錯体や鉄カルボニル錯体などは良好な溶解性が得られるという点で非常に好ましい。上記燃焼促進剤は、必要に応じて置換基を導入したり、複数混合したり、バインダー等の添加物質を加えてもよい。

【0015】 これらの色素はスピンコート法やキャスト法等の途布法やスパッタ法や化学蒸着法、真空蒸着法等によって基板上に成膜される。本発明において、ピット部及びグループ部において特定の形状の色素膜を形成するためにはスピンコート法が最も適している。

【0016】 スピンコート法においては色素を溶解ある いは分散させた途布溶液を用いるが、この際溶媒は基板 にダメージを与えないものを選ぶことが好ましい。例え ば、nーヘキサン、nーオクタン、イソオクタン等の脂 肪族炭化水素系溶媒、シクロヘキサン、メチルシクロヘ キサン、エチルシクロヘキサン、プロビルシクロヘキサ ン、ジメチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン 等の環状炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレ ン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、クロロ ホルム、四塩化炭素、ジクロロメタン、2、2、3、3 ーテトラフロロー1ープロパノール等のハロゲン化炭化 水素系溶媒、メタノール、エタノール、1ープロパノー ル、2ープロパノール、ジアセトンアルコール等のアル コール系溶媒、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエ チルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソプロピルエー テル等のエーテル系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセ ロソルブ等のセロソルブ系溶媒、アセトン、メチルイソー ブチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸メチ ル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒などが挙げられる。 これらの有機溶剤は単独でも、あるいは 2 種類以上混合 して用いてもよい。

【0017】フタロシアニン系色素膜の形成においては、上記途布溶媒の中では、nーオクタン、エチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサンなど、沸点が120~140℃程度の有機溶媒を単独で用いたり、あるいはこれらにジオキサンやキシレン、トルエン、プロピルシクロヘキサンなどを体積比率で0.1~10%程度混合した途布溶剤がよく用いられる。

10018] 好ましい塗布条件としては、例えば、温度 活動を対象でを呼びる。24℃±1℃の環境下で最初に低速回転(100~10 ランプランの音響です。00ィpm)で1~10秒間色素溶液を塗布した後、直 ちに同環境下高速回転(2000~5000ィpm)で 10~60秒間乾燥すると均一な色素膜が形成できる。 また、必要に応じて記録層は1層だけでなく複数の色素 を多層形成させることもある。記録層の膜厚としては、 おおよそ10~200nm程度である。 【0019】次に記録層の上に光反射層を形成する。本発明においては、光反射層に銀を主成分とした全属膜を用い、かつその銀の平均結晶粒径が200~600点、好ましくは300~500点にすることが好ましい。この粒径は、透過型電子顕微鏡(TEM)等で測定することができる。

【0020】銀反射層の結晶粒径が200点より小さい場合、反射率が低くなり、再生不能になることがある。また、結晶粒径が600点より大きい場合、80℃85%RHの耐湿熱性試験を行った場合、銀の凝集などによる欠陥が多数発生し、最悪の場合、再生不能になることがある。銀反射層の膜厚としては、700~1500点、好ましくは800~1200点の範囲内にあれば好適である。

【0021】反射層を形成する方法としては、例えば、スパックリング法、化学蒸釐法、真空蒸釐法、イオンプレーティング法等による薄膜形成方法が挙げられる。中でもスパッタリング法は、最もよく用いられている手法である。銀反射層の結晶粒径は、銀の不純物の添加量や上記の成膜条件を適切に設定することにより制御することが可能である。

【0022】不純物としては、インジウム、ロジウム、パラジウム、白金、チタン、モリブデン、タンタル、ジルコニウム、パナジウム、タングステン、銅、亜鉛、ニッケルから選ばれる全属を単独あるいは複数混合して添加してもよい。添加量としては、あまり大きくすると結晶粒径は小さくなるが、反射率は低下してしまうので、0.1~5atm%程度が好適である。なお、スパッタ電力を大きくするに従い、また、ガス圧を低くするに従い、結晶粒径は小さくなる傾向があるので適当なスパッタ電力やガス圧を実験的に容易に決定することができる

【0023】また、反射率を高めるためや密離性をよく するために記録層と反射圏の間に反射増幅層や接着層な どの中間層を設けることもできる。中間層に用いられる 材料としては再生光の波長で屈折率が大きいものが望ま しい。例えば、無機材料としては、Si3 N4 、AL N、ZnS、ZnSとSiO2 の混合物、SiO2 、T i O2 . CeO2 . A I2 O3 . V2 O5 . ZnSe. Sb2 S3 などがあり、これらの材料を単独であるいは 複数混合して用いてもよい。一方、有機材料としては、 シアニン系色素、フタロシアニン系色素、ナフタロシア ニン系色素、ポルラデザス変色素に同場象色素にスクア リリウム系色素が把切りければ原色型原石が形成的自分人系行。 色素、アズレニウム系色素は出てトキアシ系色素にアプロ・ トラキノン系色素、インドフェノール系色素、トリフェ ニルメタン系色素、キサンテン系色素、インダンスレン 系色素、インジゴ系色素、チオインジゴ系色素、メロシ アニン系色素、チアジン系色素、アクリジン系色素、オ キサジン系色素などの色素やポリスチレン、ポリ酢酸ビ

ニル、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレ ン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステ ル、スチレンーアクリロニトリル共重合体、ポリビニル アルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラ ール、ポリビニルホルマール、ポリビニルピロリドン、 ポリパラヒドロキシスチレンなどの高分子化合物が挙げ

【0024】さらに、反射層の上に保護層を形成させる こともできる。保護圏の材料としては反射層を外力から 保証するものであれば特に限定しない。有機物質として は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、UV硬化性樹脂等を 挙げることができる。UV硬化性樹脂が好ましい。一 方、無機物質としては、SiO2、SiN4、Mg F2、SnO2等が挙げられる。なお、熱可塑性樹脂、 熱硬化性樹脂などは適当な溶剤に溶解して塗布液を塗布 し、乾燥することによって形成することができる。UV 硬化性樹脂は、そのままもしくは適当な溶剤に溶解して 途布液を調製した後にこの塗布液を塗布し、UV光を照 射して硬化させることによって形成することができる。 UV硬化性樹脂としては、例えば、ウレタンアクリレー ト、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート などのアクリレート樹脂を用いることができる。これら の材料は単独であるいは混合して用いても良いし、1層 だけでなく多層膜にして用いてもいっこうに差し支えな L1\_

【0025】保護層の形成の方法としては、記録層と同 様にスピンコート法やキャスト法などの途布法やスパッ タ法や化学蒸着法等の方法が用いられるが、このなかで もスピンコート法が好ましい。保護層の膜厚としては、 1~15 µ m程度である。

[0026]

【作用】本発明によれば、銀反射層の結晶粒径を200 ~600Aの範囲内に制御することにより、耐久性の優 れた、しかも記録・再生特性の良好な光記録媒体を提供 することが実現される。

[0027]

【実施例】以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこ れらに限定されるものではない。

【実施例1】下記式(1) 【化1】に示されるフタロシ アニン色素 0. 25 g をエチルシクロヘキサンに 3% o ーキシレンを添加した塗布溶媒10mlに溶解し、色素 溶液を調製した。基板は、ポリカーボネート樹脂製で連

【0028】この記録層の上にバルザース社製スパッタ 装置を用いてDCマグネトロンスパッタリング法により 厚さ1000Aの銀反射層を形成した。このときのスパ ック条件は、スパッタ電力 5 kW、スパッタガス圧 5 m

燥して、記録層100mmを形成した。

Torょに設定した。このときの銀反射層の結晶状態を 透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察したところ、 結晶粒径が200~600Aの範囲内に分布しており、 平均結晶粒径は、510点であった。

【0029】さらに反射層の上に紫外線硬化樹脂SD一 1 7 (大日本インキ化学工業製) をスピンコートした 後、紫外線照射して厚さ6μmの保護層を形成した。こ うして作製したサンプルを市販のCDライター(フィリ ップス社製CDD521)を用いて、E F M信号を記録 した。記録後、パルステック工業製光ディスク評価装置 DDU-1000及びKENWOOD製CDデコーダー (DR-3553) を用いて、エラー率を測定した。 【0030】このサンプルをプログラム恒温恒温器(E TAC製HIFLEX-FX2200) を用いて、80 で85%RH耐湿熱性試験を行い、500、1000、 2000時間経過後のエラー率(BLER)を測定し

[0031]

(1t1)

【0032】〔比較例1〕実施例1において、スパッタ 電力を 0.5 k Wに変えること以外は同様にして光記録 媒体を作製した。このときの銀反射層をTEMにより観 察したところ、結晶粒径が700~1000人の範囲内 に分布し、平均結晶粒径は、920Aであった。この鰈 体を実施例1と同様にして市販のCDライターを用いて EFM信号を記録し、エラー率を測定した。また、実施 例1と同様にして80℃85%RH耐湿熱性試験を行っ た。

【0033】 (実施例2) 実施例1において、3alm %のインジウムを不純物として含有する銀を用いること 以外は同様にして光記録媒体を作製した。このときの録 続した案内溝を有する直径120mmφ、厚さ1.2m。評監・反射層を測EMにより観察したところ、結晶粒径が10

mの円盤状のものを用いた。この基板上に色素溶液を回転液が9%5kgの流の範囲内は分布も洗予均結晶粒径は、39 転数1500~pmでスピンコートし、70℃2時間乾土中市の流であるたみでの媒体を実施例半と同様にして市販の CDライターを用いてEFM信号を記録し、エラー率を 測定した。また、実施例1と同様にして80℃85%R 日耐湿熱性試験を行った。

> 【0034】【比較例2】実施例1において、スパッタ 電力を1kW、銀反射層の膜厚を2000点にすること

÷:: 

以外は同様にして光記録媒体を作裂した。このときの銀 反射層をTEMにより観察したところ、結晶粒径が12 00~1600点の範囲内に分布し、平均結晶粒径は、 1460Aであった。この媒体を実施例1と同様にして 市販のCDライターを用いてEFM信号を記録し、エラ ー率を測定した。また、実施例↑と同様にして80℃8 5%RH耐湿熱性試験を行った。これらの結果を**表1**に まとめた。

[0035]

(表1)

	平均結晶粒径	80 ℃85XRI 耐湿熱性試験 BLER(c/s)				
		Obr	500brs	1000hrs	2000hrs	
実施例1	510Å	(5	( 5	(5	( 5	
比較例1	920 A	(5	480	1370	7450	
	390 Å	(5	( 5	( 5	( 5	
実施例2	1460 Å	(5	990	4530	7450	

[0036]

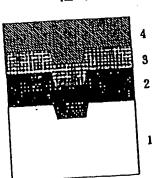
【発明の効果】本発明によれば、銀反射層の平均結晶粒 径を200~600Aの範囲内にすることにより、耐久 性の優れた良好な記録再生特性を有する光記録媒体を提 供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】光記録媒体の層構成を示す断面図 【符号の説明】

- 1 基板
- 記録度
- 光反射層
- 保護層

[図1]





# (12) United States Patent

Suzuki et al. \_-

(10) Patent No.:

US 6,232,036 B1

(45) Date of Patent:

\*May 15, 2001

151	OPPERAT	DECODDING	DICK
134	OFFICAL	RECORDING	שכות

Inventors: Yuki Suzuki; Yuko Okamoto; Michikazu Horie; Yutaka Kurose;

Shuuichi Maeda, all of Kanagawa (JP)

Assignee: Mitsubishi Chemical Corporation,

Tokyo (JP)

(\*) Notice: This patent issued on a continued prosecution application filed under 37 CFR

1.53(d), and is subject to the twenty year patent term provisions of 35 U.S.C.

154(a)(2).

Subject to any disclaimer, the term of this patent is extended or adjusted under 35

U.S.C. 154(b) by 0 days.

This patent is subject to a terminal dis-

claimer.

(21) Appl. No.: 08/992,899

(22)Filed: Dec. 18, 1997

#### Foreign Application Priority Data (30)

Dec. 18, 1996	(JP)	 8-338199
Jan. 20, 1997	(JP)	 9-007355

(51) Int. Cl.<sup>7</sup> ...... G11B 7/24 (52)

430/945; 369/288; 369/284; 428/913; 428/914; 428/64.8; 428/64.4

Field of Search ...... 430/270.15, 270.16, 430/275.1, 945; 369/275.4, 288, 284; 428/913, 914, 64.8, 64.4

(56)References Cited

## U.S. PATENT DOCUMENTS

5,298,608	*	3/1994	Maruyama et al	430/945
5 380 410	*	2/1995	Maeda et al	430/945

5,415,914	*	5/1995	Arioka et al 430/945
5,492,744	*		Koike et al 430/945
5,500,301	*	3/1996	Onishi et al 428/457
5,536,548		7/1996	Yasukawa et al 430/270.12
5,592,464	٠	1/1997	Sugaya et al 369/275.4
5,633,106	*	5/1997	Aihara et al 430/270.15
5,652,037	*	7/1997	Ohkawa et al 430/945
5,753,413	*	5/1998	Nishida et al 430/945
5,853,872	*	12/1998	Shimamori et al 428/332
5,858,613	*	1/1999	Monden et al 430/270.16
5,862,123	*	1/1999	Horie et al 369/275.4
5,939,163	*	8/1999	Ueno et al 430/270.14

### FOREIGN PATENT DOCUMENTS

0755052	*	1/1997	(EP)		430/270.16
4-361088	*	12/1992	(JP)	•••••	430/270.16

### OTHER PUBLICATIONS

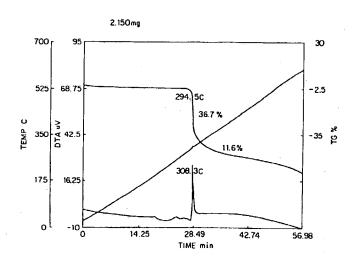
Abstract of JP 09-274732, Oct. 1997.\* Abstract of JP 09-198714, Jul. 1997.\* Abstract of JP 09-081966, Mar. 1997.\* Abstract of JP 10-006644, Jan. 1998.\*

Patent Abstracts of Japan, vol. 097, No. 004, Apr. 30, 1997, JP 08 332 772, Dec. 17, 1996.

### (List continued on next page.)

Primary Examiner-Martin Angebranndt (74) Attorney, Agent, or Firm-Oblon, Spivak, McClelland, Maier & Neustadt, P.C.

11 Claims, 19 Drawing Sheets



Preferable material for the metallic reflective layer is silver or a silver based alloy because, among other metals, silver has a high thermal conductivity, which suppresses the temperature rise by a large quenching effect, suppresses the extension of the transformation of the substrate, and reduces the cross-talk. Moreover, silver has a higher reflectance than gold and aluminum alloys, and provides a high signal amplitude even from a small bit length, thereby exhibiting excellent characteristics especially for the small bit length. To improve resistance upon oxidation of the silver, one or more additive elements such as Ti, Rh, Cu, Ta, Pd, Ni, V, Co, Cr, Si, C, B, Sn, P, Zn, Sb, and Mo may be preferably added in the silver below 10 atomic % of silver.

9. An optical disk as defined in claim 1, wherein said metallic reflective film is made of Ag or an Ag-based alloy containing one or more of elements selected from the group consisting of Ti, Rh, Cu, Ta, Pd, Ni, V, Co, Cr, Si, C, B, Sn, 5 P, Zn and Mo, in an amount of about 10 atomic % based on Ag.



US006007889A

# United States Patent [19]

## Noa

[11] Patent Number:

6,007,889

Nee

[45] Date of Patent:

Dec. 28, 1999

[54]	METAL ALLOYS FOR THE REFLECTIVE
	OR THE SEMI-REFLECTIVE LAYER OF AN
	OPTICAL STORAGE MEDIUM

[75] Inventor: Han H. Nee, Terre Haute, Ind.

[73] Assignee: Target Technology, LLC, Terre Haute,

Ind

[21] Appl. No.: 09/102,163

[22] Filed: Jun. 22, 1998

369/283; 369/288 428/64.1. 64.2

945; 369/283, 288

## [56] References Cited

### U.S. PATENT DOCUMENTS

4,405,994	9/1983	Cornet et al
4,450,553	5/1984	Holster et al
4,709,363	11/1987	Dirks et al
4,998,239	3/1991	Strandjord et al.
5,090,009	2/1992	Hamada et al
5,093,174	3/1992	Suzuki et al
5,171,392	12/1992	lida et al
5,325,351	6/1994	Uchiyama et al.
5,391,462	2/1995	Arioka et al
5,415,914	5/1995	Arioka et al
5,419,939	5/1995	Arioka et al
5,620,767	4/1997	Harigaya et al
5 640 382	6/1997	Florczak et al.

#### FOREIGN PATENT DOCUMENTS

432A	12/1991	Japan .
12710	1/1993	Japan .
15634	9/1994	Japan .
15763	11/1994	Japan .
07566	1/1995	Japan .
221A	1/1995	Japan .
95011	2/1995	Japan .

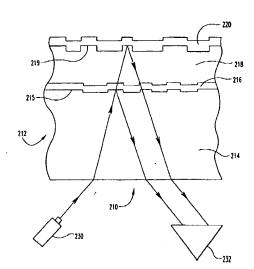
#### 05179739 3/1995 Japan . 05215547 3/1995 Japan . 05233110 3/1995 Japan . 05249821 4/1995 Japan . 05251824 4/1995 Japan . 05277809 4/1995 Japan. 07105575A 4/1995 Japan . 05132129 6/1995 Japan . 06065594 10/1995 Japan . 07036958 10/1995 Japan. 06111259 12/1995 Japan . 06123718 12/1995 Japan . 07116045 12/1995 Japan . 06141602 1/1996 Japan. 06143042 1/1996 Japan . 06206963 3/1996 Japan . 06225691 3/1996 Japan . 06253971 5/1996 Japan . 07223758 5/1996 Japan . 07038628 9/1996 Japan . 07076177 10/1996 Japan . 11/1996 08297858 Japan . 0713459 12/1996 09007226 1/1997 Japan . 08014667 8/1997 Japan . 08019648 8/1997 Japan . 08035523 8/1997 Japan . 08050199 9/1997 Japan . 11/1997 08115029 Japan. 08149725 12/1997 Japan . 08158147 1/1998

Primary Examiner—Elizabeth Evans
Attorney, Agent, or Firm—Woodard, Emhardt, Naughton,
Moriarty & McNett Patent and Trademark Attorneys

### [57] ABSTRACT

A copper-based or silver-based alloy thin film is provided for the highly reflective or semi-reflective layer of optical discs. Alloy additions to silver include gold, palladium, copper, rhodium, ruthenium, osmium, iridium, and platinum. Alloy additions to copper include silver, cadmium, gold, magnesium, aluminum, and nickel. These alloys have moderate to high reflectivity and reasonable corrosion resistance in the ambient environment.

### 30 Claims, 3 Drawing Sheets



It is an objective of this invention to provide a new metallic alloy for thin film reflective layers that have high reflectivity and similar sputtering characteristics as gold, and is corrosion resistant and yet inexpensive. When a layer of this invention is made thin enough, it can be semi-reflective and transmissive to laser light for the application of DVD-dual layer.

5 The disc is unique in that one of the alloys presented below is deposited upon the information pits and lands and used as the highly reflective thin film 220 or semi-reflective layer 

This invention is based on the inventor's discovery that a particular silver-based alloy provides sufficient reflectivity and corrosion resistance to be used as the reflective or the semi-reflective layer in an optical storage medium, without the inherent cost of a gold-based alloy.

2.

It should also be understood that, if the reflective film is reduced to a thickness of approximately 5 to 20 nanometers, a semi-reflective film layer can be formed from the alloys of this invention that have sufficient light transmittance for use in DVD dual-layer applications.